

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-077071

(43)Date of publication of application : 14.03.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-241918

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 27.08.1998

(72)Inventor : NUMATA TATSUJI  
KANBE CHIKA  
KOBAYASHI AKIRA

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance battery characteristics, especially charge/discharge cycle characteristics, storage characteristics, and safety.

SOLUTION: A positive electrode of a nonaqueous electrolyte secondary battery contains (A) a lithium manganese composite oxide and (B1) lithium nickel composite oxide with specific surface area  $X \cdot 0.3 \leq X$  (m<sup>2</sup>/g), preferably  $X \leq 3.0$  (m<sup>2</sup>/g) or (B2) a lithium nickel composite oxide with D50 particle size  $\leq 40$   $\mu$ m.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3024636

[Date of registration] 21.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by including (A) lithium manganese multiple oxide and the lithium nickel complex oxide whose specific surface area (B1) X is  $0.3 \leq X$  (m<sup>2</sup>/g) in a positive-electrode electrode.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by the specific surface area X of said lithium nickel complex oxide being further  $X \leq 3.0$  (m<sup>2</sup>/g).

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by including (A) lithium manganese multiple oxide and the lithium nickel complex oxide whose (B-2) D50 particle size is 40 micrometers or less in a positive-electrode electrode.

[Claim 4] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 3 with which D50 particle size of said lithium nickel complex oxide is characterized by being 3 more micrometers or more.

[Claim 5] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 4 characterized by being  $3 < a \leq 45$  when the weight ratio of said lithium manganese multiple oxide and lithium nickel complex oxide is expressed with [LiMn multiple oxide]:[LiNi multiple oxide] = (100-a):a.

[Claim 6] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 5 with which said lithium nickel complex oxide consists of at least one sort chosen from the group which consists of LiNiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, and LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (it is  $0 < x \leq 0.5$ , and M expresses one or more kinds of metallic elements chosen from the group which consists of Co, Mn, aluminum, Fe, Cu, and Sr).

[Claim 7] Said lithium manganese multiple oxide is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 6 which is the manganic acid lithium of Spinel structure.

[Claim 8] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 7 whose supporting electrolyte in the electrolytic solution is LiPF<sub>6</sub> or LiBF<sub>4</sub>.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. Furthermore, it is concerned with a detail at a lithium secondary battery or a rechargeable lithium-ion battery, and is related with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which is high capacity and has improved a charge-and-discharge property, especially hot a cycle life, and a capacity preservation property and self-discharge nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] A manganic acid lithium is an ingredient which attracts expectation very much as one of the positive-electrode ingredients for rechargeable lithium-ion batteries. Although this ingredient system is already reported as a candidate for research of magnetic behavior in the 1950s (Journal of American Chemical Society Vol.78, pp 3255-3260) It will be Material in 1983. Research Bulletin Vol.18 It has reported that M.M.Thackeray and others can take Li ion in and out electrochemically in pp 461-472. Since, The examination as a positive-electrode ingredient of a lithium secondary battery has been made. (For example) Journal of Electrochemical Society Vol.136 No.11 pp 3169-3174 or Journal of Electrochemical Society Vol.138 No.10 pp 2859-2864.

[0003] This manganic acid lithium takes the Spinel structure expressed with a chemical formula  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , is between presentations with  $\lambda\text{-MnO}_2$ , and functions as a 4V class positive-electrode ingredient. Since the manganic acid lithium of Spinel structure has the host structure of a different three dimension from the layer structure which  $\text{LiCoO}_2$  grade has, most geometric capacity is usable and excelling in a cycle property is expected.

[0004] However, when the lithium secondary battery which used the manganic acid lithium for the positive electrode in fact repeated charge and discharge, capacity degradation to which capacity falls gradually was not avoided, but the big problem was left behind to the utilization.

[0005] Then, various approaches are examined in order to raise the cycle property of an organic electrolytic-solution rechargeable battery of having used the manganic acid lithium for the positive electrode. for example, the property improvement (JP,3-67464,A --) by improving the reactivity at the time of composition JP,3-119656,A, JP,3-127453,A, JP,7-245106,A, the property improvement (JP,4-198028,A --) by controlling an indication and particle size to JP,7-73883,A etc. Although an indication, the property improvement (it indicates to JP,5-21063,A etc.) by removing an impurity, etc. are mentioned to JP,5-28307,A, JP,6-295724,A, JP,7-97216,A, etc. The improvement in the cycle property that all are satisfying is not attained.

[0006] Apart from the above, the attempt which aimed at improvement in a cycle property is also made by making the presentation ratio of Li sufficiently superfluous to stoichiometry by JP,2-270268,A. It is indicated by JP,4-123769,A, JP,4-147573,A, JP,5-205744,A, JP,7-282798,A,

etc. about composition of the same superfluous Li presentation multiple oxide. The improvement in the cycle property by this technique can be checked experimentally and clearly.

[0007] moreover -- as what aimed at effectiveness similar to overLi presentation -- Mn spinel ingredient  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and this ingredient -- Li -- rich Li-Mn multiple oxide  $\text{Li}_2\text{Mn}_2$  -- the technique which is made to mix  $\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ , and  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  grade, and is used as positive active material is also indicated by JP,6-338320,A, JP,7-262984,A, etc. however, another Li in adding Li superfluously -- in order that charge-and-discharge capacity value and a charge and discharge energy value might decrease while a cycle property improves if it is made to mix with a rich compound, there was a problem which cannot reconcile a high energy consistency and a long cycle life. on the other hand -- JP,6-275276,A -- a high energy consistency and a high -- although the attempt which aims at improvement in a rate charge-and-discharge property (the current in the case of charge and discharge is large to capacity) and the integrity of a reaction, and enlarges specific surface area is made, achievement of a high cycle life is conversely difficult.

[0008] Examination which aims at improvement in a property has also been performed by on the other hand adding another element to the compound of three components of Li-Mn-O. For example, they are addition and dopes, such as Co, nickel, Fe, Cr, or aluminum, (it indicates to JP,4-141954,A, JP,4-160758,A, JP,4-169076,A, JP,4-237970,A, JP,4-282560,A, JP,4-289662,A, JP,5-28991,A, JP,7-14572,A, etc.). These metallic element addition still needs to be devised, in order to be satisfied as total engine performance with reduction of charge-and-discharge capacity.

[0009] In examination of other element addition, the improvement of other properties, for example, a cycle property, and a self-discharge property is expected, without hardly accompanying boron addition by reduction of charge-and-discharge capacity. For example, that is indicated by JP,2-253560,A, JP,3-297058,A, and JP,9-115515,A. All are immersed in the water solution of a boron compound (for example, boric acid), solid phase mixing, or a boron compound in a manganese dioxide or a lithium manganese multiple oxide, and the multiple oxide of lithium manganese boron is compounded by heat-treating. Since surface activity was reducing the complex particle powder of these boron compounds and manganic acid ghosts, it was expected that a reaction with the electrolytic solution would be controlled and the preservation property of capacity would be improved.

[0010] However, only by boron addition, grain growth, reduction of tap density, etc. arose and it did not link with high capacity-ization as a cell directly. Moreover, depending on synthetic conditions, the capacity fall in the effectual potential range at the time of combination with a carbon negative electrode was seen, or reaction control with the electrolytic solution was sometimes inadequate, and effectiveness was not necessarily in the improvement of a preservation property.

[0011] Although various approaches have been tried by the cycle property improvement of a manganic acid lithium as mentioned above, since a degradation device is promoted, under current, the cycle property which is equal to Co system in use, especially the elevated-temperature operating environment, implementation of the cycle property in elevated-temperature use is asked for the further device. If a notebook computer, an electric vehicle, etc. consider the breadth of a future applicable field, it can especially be said that the cycle property reservation in an elevated temperature is increasing importance.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As stated above, the manganic acid lithium  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  had a problem by two points, that implementation of (1) high-energy consistency (high charge-and-discharge capacity) and coexistence of a high cycle life are difficult for the cell using conventional  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , and reduction of the preservation capacity by current (2) self-discharge, although it was the multiple oxide which attracts the great expectation as alternate material of the mainstream positive active material  $\text{LiCoO}_2$ .

[0013] Although affinity with the technical problem and the technical electrolytic solution of cell manufacture etc. is pointed out as this cause, the following [ pay / to what is depended on the effect of the positive-electrode ingredient itself and a positive-electrode ingredient reason / one's attention ] can be considered.

[0014] As a cause by which a high energy consistency is unrealizable probably, the effect of the superfluous imbalance of the ununiformity of a reaction, separation of a phase, and the presentation ratio of Li and Mn and an impurity, lack of tap density, etc. are mentioned.

[0015] Although it depends for the ununiformity of a reaction, and separation of a phase on a synthetic process, in the case of the process calcinated after dry blending, it is mainly determined by mixed homogeneity, and the particle size and burning temperature of a start raw material. namely, -- since a reaction advances on a solid phase front face, if burning temperature is too high in mixing of the source of Li and the source of Mn being inadequate, or particle size being too coarse -- Mn2 -- O3 and Mn3 -- O4 and Li2 -- a phase like MnO3, LiMnO2, Li2Mn 2O4, Li2Mn 4O9, and Li4Mn 5O12 is generated, and the fall of cell voltage and the fall of energy density are caused.

[0016] The cause of capacity degradation accompanying a charge-and-discharge cycle is in the impedance rise in which the elution or Mn elution of Mn from that the average valence of Mn ion changes between trivalent and tetravalence as charge compensation accompanying receipts and payments of Li, therefore Jahn-Teller distortion arises during a crystal and a manganic acid lithium originates. That is, as a cause of capacity degradation that charge-and-discharge capacity falls, inactivation by the deposit of a up to [ the elution of Mn from the effect of an impurity and a manganic acid lithium and the negative-electrode active material of eluted Mn, or a separator ] and isolation of an active material particle, the effect of the acid further generated with content moisture, degradation of the electrolytic solution by the oxygen emission from a manganic acid lithium, etc. can be considered by repeating a charge-and-discharge cycle.

[0017] When the single spinel phase is formed, become the form which Mn tends to dissolve into the electrolytic solution when trivalent Mn in Spinel structure dismutates the elution of Mn in part to tetravalent Mn and divalent Mn, While it is possible to be eluted from relative lack of Li ion etc. and generating of an irreversible capacitive component and turbulence of the atomic arrangement under crystal are promoted by the repeat of charge and discharge Eluted Mn ion deposits on a negative electrode or a separator, and is considered to bar migration of Li ion. Moreover, when a manganic acid lithium takes Li ion in and out, cubic symmetry is accompanied by distortion, and several% of expansion and contraction of unit-lattice length according to the Jahn-Teller effectiveness. Therefore, by repeating a cycle, electric poor contact arises in part, or it is expected that the particle which separated also stops functioning as an electrode active material.

[0018] It is thought that emission of the oxygen from a manganic acid lithium furthermore also becomes easy along with Mn elution. In accordance with a cycle, 3.3V plateau capacity becomes large and, as for the manganic acid lithium with many oxygen defects, a cycle property also deteriorates as a result. Moreover, if there is much emission of oxygen, it will be surmised that disassembly of the electrolytic solution is affected, and it is thought that cycle degradation by degradation of the electrolytic solution is also caused. Although an improvement of a synthetic approach, other transition-metals element addition, overLi presentation, etc. have so far been considered for solution of this trouble, it has come to satisfy reservation of high discharge capacity, and both sides of a high cycle life to coincidence.

[0019] Therefore, reducing Mn elution, mitigating distortion of a grid, lessening an oxygen deficiency, etc. are drawn as a cure.

[0020] Next, if the phenomenon of internal short-circuit, such as lack of alignment of the forward negative electrode of a manufacture process reason of a cell and electrode metal waste mixing, is excepted as a cause of reduction of the preservation capacity by self-discharge, an improvement of

a preservation property will also be considered to be [ control of the improvement of the stability of a manganic acid lithium to the electrolytic solution, i.e., the elution of Mn, a reaction with the electrolytic solution, emission of oxygen, etc. ] effective.

[0021] In the use especially under hot environments, it has been the serious failure of application expansion that these degradation of both is promoted. However, since the ingredient system which can expect the potential with which can be satisfied of engine performance for which a current high performance rechargeable battery is asked, such as the high level of electromotive force, electrical-potential-difference surface smoothness at the time of discharge, a cycle property, and energy density, is restricted, the manganic acid lithium of the new Spinel structure which was excellent in the cycle property without charge-and-discharge capacity degradation and the preservation property is called for.

[0022] By the way, using the mixed oxide of the lithium manganese multiple oxide of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  grade and the lithium nickel complex oxide of  $\text{LiNiO}_2$  grade as positive active material is indicated by JP,10-112318,A. According to this official report, the irreversible capacity in first time charge and discharge is filled up, and it is supposed that a big charge-and-discharge capacity will be obtained. Moreover, mixing and using  $\text{LiCo}_0.5\text{nickel } 0.5\text{O}_2$  for the lithium manganese multiple oxide of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  grade as positive active material also at JP,7-235291,A is indicated.

[0023] However, according to examination of this invention person, about a charge-and-discharge property, especially hot a cycle life, and a capacity preservation property and self-discharge nature, the result which should not necessarily be satisfied was not obtained only by using the mixed oxide of a lithium manganese multiple oxide and lithium nickel complex oxide for positive active material.

[0024] Then, this invention is made in view of the above trouble, and aims at offering a cell property especially a charge-and-discharge cycle property, a preservation property, and nonaqueous electrolyte 2 cell that was further excellent in safety.

[0025]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. resulted having very big influence about the improvement of a cycle life [ in / in the surface area of the lithium nickel complex oxide to mix, or particle size / a charge-and-discharge property, especially an elevated temperature ], and a capacity preservation property and self-discharge nature in a header and this invention, as a result of repeating various examination, in order to attain the above-mentioned purpose.

[0026] That is, this invention relates to a positive-electrode electrode at the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by including (A) lithium manganese multiple oxide and the lithium nickel complex oxide whose specific surface area (B1)  $X$  is  $0.3 \leq X$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

[0027] Moreover, this invention relates to a positive-electrode electrode at the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by including (A) lithium manganese multiple oxide and the lithium nickel complex oxide whose (B-2) D50 particle size is 40 micrometers or less.

[0028] When this invention expresses the weight ratio of said lithium manganese multiple oxide and lithium nickel complex oxide by  $[\text{LiMn multiple oxide}]:[\text{LiNi multiple oxide}] = (100-a):a$ , it is desirable that it is especially  $3 < a \leq 45$ .

[0029]

[Embodiment of the Invention] According to examination of this invention person, to the lithium manganese multiple oxide which is positive active material (B1) When the lithium nickel complex oxide whose specific surface area  $X$  is  $0.3 \leq X$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), or (B-2) D50 particle size mixes and uses the lithium nickel complex oxide which is 40 micrometers or less (1) Mn ion eluted in the electrolytic solution decreased sharply, concentration change of Li ion which exists in coincidence in (2) electrolytic solutions became small, degradation of (3) electrolytic solutions and discoloration were suppressed, and it became clear that generation of an acid is also controlled. The dependency of specific surface area or particle size being still larger in that case is observed extremely.

[0030] Although the mechanism from which such a result is obtained was not necessarily clear, the hydrogen ion ( $H^+$ ) generated by the reaction of the moisture and supporting electrolyte which the elution of Mn ion mixed into the electrolytic solution as a large reason in the conventional nonaqueous electrolyte rechargeable battery, this reacted with the lithium manganese multiple oxide, and this invention person presumed that Mn elution happened. As a supporting electrolyte, Mn elution is [ that it is especially easy to generate an acid in the case of  $LiPF_6$  or  $LiBF_4$  ] large. On the other hand, by this invention, it is thought that the above-mentioned predetermined specific surface area or the lithium nickel complex oxide of D50 particle size contained in a positive electrode catches a hydrogen ion. The device which incorporates a hydrogen ion, for example and emits Li ion instead as a reaction at this time is presumed. Moreover, lithium nickel complex oxide may be carrying out a certain work like catalyst poison to the reaction between the 3 persons of a lithium manganese multiple oxide, the electrolytic solution, and water.

[0031] Anyway, in a positive electrode, by making specific lithium nickel complex oxide intermingled, generation of the acid in the electrolytic solution can be controlled, and Mn eluted in the electrolytic solution from lithium manganese multiple oxides, such as a manganic acid lithium, can decrease, and the desorption of the oxygen from lithium manganese multiple oxides, such as a manganic acid lithium, can be similarly decreased with a lithium manganese multiple oxide at coincidence.

Therefore, since decomposition and Li concentration change of the electrolytic solution are controlled while structure degradation of the lithium manganese multiple oxide itself is suppressed, the increment in a cell impedance can be prevented. For this reason, a cycle property and a capacity preservation property can be raised. This invention is excellent in the cycle property and the capacity preservation property, even when the supporting electrolyte which is easy to generate an acid like especially  $LiPF_6$  and  $LiBF_4$  is used.

[0032] Furthermore, as lithium nickel complex oxide, when an ingredient system with a bigger charge-and-discharge capacity than a lithium manganese multiple oxide is used, high capacity-ization can also be attained to coincidence as secondary effectiveness.

[0033] further -- this invention -- the mixing ratio of a lithium manganese multiple oxide and lithium nickel complex oxide -- since Mn further eluted in the electrolytic solution from a lithium manganese multiple oxide by making it set to  $3 < a$  can be reduced when a rate is expressed with  $[LiMn \text{ multiple oxide}]:[LiNi \text{ multiple oxide}] = 100 - a : a$ , a cycle property and a capacity preservation property can be raised. Moreover, generally, lithium nickel complex oxide can obtain the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the very high safety which the lithium manganese multiple oxide originally has by making it set to  $a \leq 45$ , although it is known that it is inferior to safety compared with a lithium manganese multiple oxide.

[0034] The lithium manganese multiple oxide used for this invention is oxide which consists of a lithium, manganese, and oxygen, and can mention the manganic acid lithium,  $Li_2Mn_2O_4$ , and the  $LiMnO_2$  grade of Spinel structure of  $LiMn_2O_4$  grade. as long as the manganic acid lithium of the Spinel structure of  $LiMn_2O_4$  grade is desirable and Spinel structure is taken also in this --  $[Li]/[Mn]$  ratio -- from 0.5 -- shifting -- \*\*\*\* -- as  $[Li]/[Mn]$  ratio -- 0.5 to 0.65 -- desirable -- 0.51 to 0.6 -- it is 0.53-0.58 most preferably.

[0035] Moreover, similarly, as long as a manganic acid lithium takes Spinel structure,  $[Li+Mn]/[O]$  ratio may shift from 0.75.

[0036] Moreover, when the ease of production and the homogeneity of a cell reaction are taken into consideration, the slurry suitable for the particle size of a lithium manganese multiple oxide producing a positive electrode is weighted mean particle size, and is usually 5-30 micrometers.

[0037] Such a lithium manganese multiple oxide can be manufactured as follows.

[0038] As a manganese (Mn) raw material and a lithium (Li) raw material, first, as a Li raw material, lithium compounds, such as a lithium carbonate, lithium oxide, a lithium nitrate, and a lithium

hydroxide, can be used, for example, and manganese compounds, such as manganese salt, such as various Mn oxides, such as electrolytic manganese dioxide (EMD),  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , and a chemistry manganese dioxide (CMD), manganese carbonate, and a manganese oxalate, can be used as a Mn raw material. However, when the ease of reservation of the presentation ratio of Li and Mn, the energy density per unit volume by the difference in bulk density, the ease of the purpose particle-size reservation, the simplicity of the process and handling at the time of carrying out extensive composition industrially, the existence of generating of harmful matter, cost, etc. are taken into consideration, the combination of electrolytic manganese dioxide and a lithium carbonate is desirable.

[0039] It is desirable to grind a lithium raw material and a manganese raw material as a preceding paragraph story which mixes a start raw material if needed, and to keep step with a suitable particle size. 3–70 micrometers of particle size of Mn raw material are usually 5–30 micrometers preferably. Moreover, 5 micrometers or less of particle size of the source of Li are 10 micrometers or less usually 3 micrometers or less most preferably.

[0040] Since a reaction advances on a solid phase front face, if the generation reaction of a lithium manganese multiple oxide has a too coarse particle size in mixing of the source of Li and the source of Mn being inadequate, a desired presentation and the lithium manganese multiple oxide of structure may not be obtained. For example, in case the manganic acid lithium of Spinel structure is manufactured, when particle size is too coarse, and a phase like  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Li_2MnO_3$ ,  $LiMn_4O_9$ , and  $Li_4Mn_5O_{12}$  may generate, from the manganic acid lithium of Spinel structure, cell voltage may fall or energy density may fall. [ that mixing of the source of Li and the source of Mn is inadequate ] Therefore, in order to obtain a desired presentation and the lithium manganese multiple oxide of structure, to raise the homogeneity of a reaction and to increase the touch area of a lithium raw material and a manganese raw material, it is desirable to use the above particle size. Then, particle-size control and the granulation of mixed powder may be performed. Moreover, if particle size of a raw material is controlled, the lithium manganese multiple oxide of the purpose particle size can be obtained easily.

[0041] Next, it takes so that the presentation ratio of the lithium manganese multiple oxide with which the mole ratio of Li/Mn targets each raw material may be suited, and it fully mixes, and calcinates in an oxygen ambient atmosphere. Oxygen may use pure oxygen and may be mixed gas with inert gas, such as nitrogen and an argon. The oxygen tension at this time is 50 – 760torr extent.

[0042] Although it is usually 400–1000 degrees C, burning temperature is suitably chosen so that a desired phase may be obtained. For example, a fine-particles consistency may be small in oxygen becoming superfluous relatively, if the phase which will not be made into the purpose of  $Mn_2O_3$  or  $Li_2MnO_3$  grade if burning temperature is too high may carry out generation mixing, cell voltage and energy density may not be enough, although the manganic acid lithium of Spinel structure is manufactured, and burning temperature is too low, and it may not be desirable to implementation of high capacity too. Therefore, 600–900 degrees C is 700–850 degrees C most preferably preferably [ although the manganic acid lithium of Spinel structure is manufactured ] as a burning temperature.

[0043] Although firing time can be adjusted suitably, it is usually 12 – 48 hours preferably for 6 to 100 hours. Although a cooling rate can be adjusted suitably, it is desirable in the case of the last baking processing to consider as the cooling rate which not to quench is more desirable, for example, is 100-degree-C [ /h ] or less extent.

[0044] Thus, the fine particles of the obtained lithium manganese multiple oxide are classified further if needed, particle size is arranged, and it mixes with the lithium nickel complex oxide explained below, and uses as positive active material.

[0045] Next, the lithium nickel complex oxide used for this invention is explained. Lithium nickel



complex oxide is an oxide which consists of a lithium, nickel, and oxygen, and can mention what doped other elements in part for stabilization, high-capacity-izing, and the improvement in safety to  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{nickel}_2\text{O}_4$ , and these oxides. The oxide which doped other elements, for example to  $\text{LiNiO}_2$  as what doped the element besides a part is expressed with  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (it is  $0 < x \leq 0.5$ ), and M is a dope metallic element and expresses one or more kinds of metallic elements chosen from the group which consists of Co, Mn, aluminum, Fe, Cu, and Sr. M may be two or more sorts of dope metallic elements, and the sum of the presentation ratio of a dope metallic element should just be set to x.

[0046] Also in this,  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  (x is usually 0.1–0.4 in this case.) are desirable.

[0047] In addition, in this invention, the Li/nickel ratio (in  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ , they are Li/[nickel+M] ratio) of the above-mentioned lithium nickel complex oxide may shift from the written stoichiometry somewhat, and the lithium nickel complex oxide of this invention also includes such a case.

[0048] In this invention, as such lithium nickel complex oxide, when specific surface area X uses 0.3 or more, it becomes possible to prevent effectively degradation of a lithium manganese multiple oxide or the electrolytic solution. Moreover, specific surface area is usually 5.0 or less, and since the slurry which can perform electrode spreading easily that it is easy to deal with it in case a positive-electrode electrode is manufactured will be obtained if further 3.0 or less thing is used, it is desirable.

[0049] Moreover, this invention enables it to prevent effectively degradation of a lithium manganese multiple oxide or the electrolytic solution because D50 particle size may use a thing 40 micrometers or less and sets D50 particle size to 40 micrometers or less as the above-mentioned lithium nickel complex oxide. Moreover, D50 particle size is usually 1 micrometers or more, and since the slurry which can perform electrode spreading easily that it is easy to deal with it in case a positive-electrode electrode is manufactured will be obtained if especially a thing 3 micrometers or more is used, it is desirable.

[0050] In addition, specific surface area expresses the surface area per fine-particles unit weight ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), and it measures with a gas absorption method by this invention here.

[0051] Moreover, D50 particle size expresses the particle size corresponding to 50% of weight addition values, and it measures with a laser-light-scattering type measuring method.

[0052] Such lithium nickel complex oxide can be manufactured as follows. First, as a lithium raw material, lithium compounds, such as a lithium carbonate, lithium oxide, a lithium nitrate, and a lithium hydroxide, can be used like the above-mentioned. Moreover, nickel hydroxide, nickel oxide, nickel nitrate, etc. can be used as a nickel (nickel) raw material.

[0053] It is desirable to grind a lithium raw material and a nickel raw material if needed, and to arrange and use them for a suitable particle size. In order to obtain a predetermined specific surface area or D50 particle size especially, it is desirable to classify and use the particle size of a nickel raw material.

[0054] Then, after taking so that the presentation ratio of the lithium nickel complex oxide which a Li/nickel ratio makes the purpose may be suited, and mixing enough, it calcinates like manufacture of a lithium manganese multiple oxide. Burning temperature is about 500–900 degrees C. The lithium nickel complex oxide of a desired specific surface area or D50 particle size can be obtained by classifying preferably the lithium nickel complex oxide calcinated and obtained further.

[0055] What mixed such a lithium manganese multiple oxide and lithium nickel complex oxide is used for the positive-electrode electrode used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention as positive active material.

[0056] In addition, in this invention, the compound generally [  $\text{LiCoO}_2$  grade ] known as positive active material may be mixed and used as positive active material besides the mixture of such a lithium manganese multiple oxide and lithium nickel complex oxide. Moreover, the quality of an

additive for which  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  grade is usually used for safety etc. may be added further.

[0057] As the manufacture approach of a positive electrode, although there is especially no limit, after mixing by the suitable dispersion medium which may dissolve a binder for the fine particles of for example, a lithium manganese multiple oxide, and the fine particles of lithium nickel complex oxide with an electro-conductivity applying agent and a binder (slurry method), and applying it on charge collectors, such as aluminum foil, and it dries a solvent, it is compressed with a press etc. and formed.

[0058] In addition, there is especially no limit as an electro-conductivity applying agent, and things usually used, such as carbon black, acetylene black, a natural graphite, an artificial graphite, and a carbon fiber, can be used. Moreover, what is usually used [ polyvinylidene fluoride / (PVDF) / polytetrafluoroethylene (PTFE), ] also as a binder can be used.

[0059] On the other hand, as a negative-electrode active material to receive, carbon materials, such as occlusion, graphite which may be emitted, or amorphous carbon, are used for a lithium, a lithium alloy, or a lithium.

[0060] Although especially a separator is not limited, textile fabrics, glass fiber, a porous synthetic-resin coat, etc. can be used. For example, polypropylene and the porous film of a polyethylene system are thin films, and it is suitable in respect of large-area-izing, film reinforcement, or membrane resistance.

[0061] As a solvent of nonaqueous electrolyte, it is usually used well, and can be easy to use carbonate, chlorinated hydrocarbon, ether, ketones, and nitril. Preferably, at least one kind is chosen from diethyl carbonate (DEC), dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC), and ester as a high dielectric constant solvent as at least one kind from ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), gamma-butyrolactone (GBL), etc., and a hypoviscosity solvent, and the mixed liquor is used. EC+DEC, PC+DMC, or PC+EMC is desirable.

[0062] As a supporting electrolyte, at least one kind is used from  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ , etc. Since effectiveness can be most demonstrated when especially  $\text{LiPF}_6$  or  $\text{LiBF}_4$  are used, since the acid in the electrolytic solution can be controlled even if it uses the supporting electrolyte which is easy to generate acidity in this invention, it is desirable. The concentration of a supporting electrolyte is 0.8–1.5M.

[0063] As a configuration of a cell, various configurations, such as a square shape, a paper mold, a laminating mold, cylindrical, and a coin mold, are employable. Moreover, what is necessary is not to limit especially these and just to select them according to the above-mentioned configuration, although there are a charge collector, an electric insulating plate, etc. in a component part.

[0064]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to these. In addition, specific surface area is Quanta. Using QuantaSorb by the Chrome company, D50 particle size is Micro. It measured using FRA made from Trac.

[0065] A lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) and electrolytic manganese dioxide (EMD) were used for composition of the [example 1 of evaluation trial] manganic acid lithium as a start raw material.

[0066] Grinding of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and the classification of EMD were performed for the purpose of obtaining the manganic acid lithium which has reactant improvement and the purpose particle size as a preceding paragraph story of mixing of the above-mentioned start raw material. When using as positive active material of a cell, since the weighted mean particle size of 5–30 micrometers was desirable, the manganic acid lithium also set particle size of EMD to the same 5–30 micrometers as the purpose particle size of a manganic acid lithium by balance, such as homogeneous reservation of a reaction, an ease of slurry production, and safety.

[0067] On the other hand, since the particle size of 5 micrometers or less was desirable for reservation of homogeneous reaction,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ground so that D50 particle size might be set to 1.4

micrometers.

[0068] Thus, EMD and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  which were arranged with a predetermined particle size were mixed so that it might be set to  $[\text{Li}]/[\text{Mn}] = 1.05/2$ .

[0069] This mixed powder was calcinated at 800 degrees C under the ambient atmosphere of an oxygen flow. Subsequently, the air classifier removed the minute particle with a particle size [ in the particle of the obtained manganic acid lithium ] of 1 micrometer or less. At this time, the specific surface area of the obtained manganic acid lithium was about  $0.9\text{m}^2/\text{g}$ .

[0070] Moreover, tap density was the fine-particles property that call that  $4.09\text{g} [ // \text{cc} ]$  and D50 particle size is 17.2 micrometers, and  $2.17\text{g} / \text{and}$  true density cc call a lattice constant 8.227A.

[0071] On the other hand,  $\text{LiNiO}_2$  of specific-surface-area of  $1.7\text{m}^2/\text{g}$  was prepared as lithium nickel complex oxide.

[0072] It mixed at a rate of expressing the manganic acid lithium prepared as mentioned above and  $\text{LiNiO}_2$  to Table 1, and ten cc of electrolytic solutions of the mixed solvent (50:50 (volume %)) of the propylene carbonate (PC) containing the 5g of mixed powder and  $\text{LiPF}_6$  (concentration 1M) and dimethyl carbonate (DMC) was put into the well-closed container.

[0073] These well-closed containers were heated at 80 degrees C, and were left for 20 days. The electrolytic solution was extracted after that and Mn ion concentration in the electrolytic solution was analyzed in ICP. The result is shown in Table 1.

[0074]

[Table 1]

a (LiNiO <sub>2</sub> 混合比)	電解液中の Mn 濃度
0%	2320ppm
2%	1792ppm
3%	773ppm
5%	623ppm
10%	54ppm
15%	7.5ppm
20%	1.9ppm
30%	<0.2ppm
35%	<0.2ppm

[0075] (the weight of lithium nickel complex oxide when a expresses above and homonymy, i.e., [lithium manganese multiple oxide],: [lithium nickel complex oxide] as  $:(100-a)$  a among Table 1 -- a mixing ratio is expressed.)

From this result, Mn eluted in the electrolytic solution decreases, so that  $\text{LiNiO}_2$  mixing ratio is high. That is, even if it uses a cell under hot environments, it is expected that the stability of positive active material increases. Although especially the effectiveness of stopping the elution of Mn when  $\text{LiNiO}_2$  adds at least in less than 3% of thing is seen, in order to acquire satisfying effectiveness, it is desirable to put in 3% or more. It is 10% or more still more preferably.

[0076] The well-closed container prepared in the example 1 of the [example 2 of evaluation trial] evaluation trial was similarly heated at 80 degrees C, and was left for 20 days. The electrolytic solution was extracted after that and Li ion concentration in the electrolytic solution was analyzed in atomic absorption. The result is shown in Table 2.

[0077]

[Table 2]

a (LiNiO <sub>2</sub> 混合比)	電解液中の Li 濃度
0%	5577ppm
2%	5617ppm
3%	6323ppm
5%	6364ppm
10%	6402ppm
15%	6418ppm
30%	6420ppm
35%	6422ppm

(表中、a は表 1 と同義である。)

[0078] If based on Li concentration in the electrolytic solution of the mixed solvent (50:50 (volume %)) of the propylene carbonate (PC) containing LiPF<sub>6</sub> (concentration 1M) and dimethyl carbonate (DMC) being about 6400 ppm, LiNiO<sub>2</sub> mixing ratio is 3% or more, and it can be said that Li concentration reduction in the electrolytic solution can be controlled. When 1/3 or less [ of Mn concentration when not mixing lithium nickel complex oxide ] is made into a standard, a is understood that three or more are desirable also from a viewpoint of Li concentration reduction control in the electrolytic solution.

[0079] As lithium nickel complex oxide, seven kinds of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> powder, 3.0m<sup>2</sup>/g, 2.36m<sup>2</sup>/g, 1.50m<sup>2</sup>/g, 0.71m<sup>2</sup>/g, 0.49m<sup>2</sup>/g, 0.30m<sup>2</sup>/g, and 0.25m<sup>2</sup>/g, was prepared as a specific surface area using the manganic acid lithium compounded like the example 1 of an evaluation trial as a [example 3 of evaluation trial] lithium manganese multiple oxide.

[0080] next, a manganic acid lithium and LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> of various specific surface area -- predetermined weight -- it mixed with the mixing ratio (a= 0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 35), and ten cc of electrolytic solutions of the mixed solvent (50:50 (volume %)) of the propylene carbonate (PC) containing the 5g of mixed powder and LiPF<sub>6</sub> (concentration 1M) and dimethyl carbonate (DMC) was put into the well-closed container like the example 1 of an evaluation trial.

[0081] These well-closed containers were heated at 80 degrees C, and were left for 20 days. The electrolytic solution was extracted after that and Mn ion concentration in the electrolytic solution was analyzed in ICP. The result is shown in drawing 1 . It turns out that the effectiveness which controls Mn elution is high, so that specific surface area is large.

[0082] In the thing of under 0.3m<sup>2</sup>/g, the effectiveness of Mn elution control has a too small specific surface area of lithium nickel complex oxide, and if it is not a> 45, it will not become 1/3 or less [ of Mn concentration when not mixing lithium nickel complex oxide ] from the result of the example 3 of an evaluation trial. therefore, if specific surface area is not a thing more than 0.3m<sup>2</sup>/g, it turns out that effectiveness sees and is not stopped.

[0083] As lithium nickel complex oxide, six kinds of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> powder whose D50 is 2 micrometers, 3 micrometers, 15 micrometers, 26 micrometers, 40 micrometers, and 45 micrometers was prepared using the manganic acid lithium compounded like the example 1 of an evaluation trial as a [example 4 of evaluation trial] lithium manganese multiple oxide.

[0084] next, a manganic acid lithium and LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> of various specific surface area -- predetermined weight -- it mixed with the mixing ratio (a= 0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 35), and ten cc of electrolytic solutions of the mixed solvent (50:50 (volume %)) of the propylene carbonate (PC) containing the 5g of mixed powder and LiPF<sub>6</sub> (concentration 1M) and dimethyl carbonate (DMC) was put into the well-closed container like the example 1 of an evaluation trial.

[0085] These well-closed containers were heated at 80 degrees C, and were left for 20 days. The electrolytic solution was extracted after that and Mn ion concentration in the electrolytic solution was analyzed in ICP. The result is shown in drawing 2 . It turns out that the effectiveness which controls Mn elution is high, so that particle size is small. moreover, the mixing ratio of larger lithium nickel complex oxide than D50 particle size of 40 micrometers -- alpha -- a> 45 -- even if -- Mn

elution volume does not become 1/3 or less [ of Mn concentration when not mixing lithium nickel complex oxide ]. Therefore, the effectiveness will not be accepted if D50 particle size is not a thing 40 micrometers or less.

[0086] As lithium nickel complex oxide, five kinds of  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$  powder, 4.5m<sup>2</sup>/g, 3.2m<sup>2</sup>/g, 3.0m<sup>2</sup>/g, 1.50m<sup>2</sup>/g, and 0.30m<sup>2</sup>/g, was prepared as a specific surface area using the manganic acid lithium compounded like the example 1 of an evaluation trial as a [example 5 of evaluation trial] lithium manganese multiple oxide. Carbon black was blended dryly as a manganic acid lithium,  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$ , and an electro-conductivity applying agent, it kneaded [ be / it / under / N-methyl-2-pyrrolidone / in which PVDF which is a binder was dissolved / (NMP) / adding ], homogeneity was distributed, and the slurry for cells was created. At this time, it is a manganic acid lithium: $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$ :electro-conductivity applying agent :P It was the mixing ratio (a= 25) of VDF:NMP=30:10:5:5:50 (% of the weight).

[0087] After measuring with a Brookfield viscometer, and applying the slurry to homogeneity on an aluminum metallic foil with a thickness of 25 micrometers, it considered as the positive-electrode sheet by evaporating NMP. Specific surface area, a slurry, and the condition of spreading are shown in Table 3.

[0088]

[Table 3]

比表面積(m <sup>2</sup> /g)	粘度	スラリー状態	電極塗布状態
4.5	22,000	ゲル化した	不可
3.2	18,000	ゲル化した	不可
3.0	6,000	均一に分散	可
1.50	5,000	均一に分散	可
0.30	4,000	均一に分散	可

[0089] From Table 3, since gelation cause electrode spreading becomes difficult when specific surface area is larger than 3.0m<sup>2</sup>/g, specific surface area is understood that below 3.0m<sup>2</sup>/g is desirable.

[0090] In the example of the [example 6 of evaluation trial] evaluation trial, it considered as the positive-electrode sheet like the example 5 of an evaluation trial except having prepared  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$  powder whose D50 is 2 micrometers, 3 micrometers, 15 micrometers, 26 micrometers, 40 micrometers, and 45 micrometers as lithium nickel complex oxide. D50 particle size, a slurry, and the condition of spreading are shown in Table 4.

[0091]

[Table 4]

D <sub>50</sub> (μm)	粘度	スラリー状態	電極塗布状態
2	22,000	ゲル化した	不可
3	8,000	均一に分散	可
15	6,000	均一に分散	可
26	5,000	均一に分散	可
40	4,000	均一に分散	可
45	3,800	均一に分散	可

[0092] Since gelation cause electrode spreading becomes difficult when D50 particle size is smaller than 3 micrometers, Table 4 shows that 3 micrometers or more are desirable as D50 particle size.

[0093] The 2320 coin cel was produced using the manganic acid lithium compounded like the example 1 of an evaluation trial as a [example 7 of evaluation trial] lithium manganese multiple oxide, using  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$  of specific-surface-area of 1.7m<sup>2</sup>/g as lithium nickel complex oxide.

[0094] That is, the positive electrode rolled out what was kneaded with the mixing ratio (a= 10) of manganic acid lithium: $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$ :electro-conductivity applying agent:PTFE=72:8:10:10 (% of the

weight) in thickness of 0.5mm, and pierced and produced it by  $\phi 12\text{mm}$ . Carbon black was used for the electro-conductivity applying agent here. In the negative electrode, the separator used porous PP film with a thickness of 25 micrometers using  $\phi 14\text{mm}$  and the metal Li with a thickness of 1.5mm. The electrolytic solution was used as the mixed solvent (50:50 (volume %)) of the ethylene carbonate (EC) containing  $\text{LiClO}_4$  (concentration 1M), and dimethyl carbonate.

[0095] The positive electrode was set to manganic acid lithium:electro-conductivity applying agent:PTFE=80:10:10 (% of the weight) for the comparison with coincidence, and the 2320 coin cel which made a negative electrode, a separator, and the electrolytic solution the same was produced except  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$  not being included.

[0096] The charge-and-discharge cycle trial was performed using these coin cels. A cycle makes charge and discharge the constant current of 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, and the charge-and-discharge-voltage range is 3.0–4.5V. vs It carried out by Li. Moreover, evaluation temperature was considered as 10-degree-C unit from 10 degrees C to 60 degrees C.

[0097] The #50-/#1 (discharge capacity of eye 50 cycles to discharge capacity of eye one cycle comparatively) capacity survival rate (%) by the cycle evaluation temperature of the coin cel of the thing (example) containing  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$  and the thing (example of a comparison) which is not included is shown in Table 5. Even if the direction of the coin cel by this invention raises cycle temperature, a capacity survival rate is high.

[0098]

[Table 5]

サイクル評価温度 (℃)	# 5 0 / # 1 容量残存率 (%)	
	実施例	比較例
1 0	9 4	9 2
2 0	9 3	9 1
3 0	9 2	8 8
4 0	9 1	8 4
5 0	8 9	7 6
6 0	8 9	7 3

[0099] The 18650 cylinder cel was made as an experiment using the manganic acid lithium compounded like the example 1 of an evaluation trial as a [example 8 of evaluation trial] lithium manganese multiple oxide, using  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$  of specific-surface-area of 1.7m<sup>2</sup>/g as lithium nickel complex oxide.

[0100] That is, carbon black was first blended dryly as a manganic acid lithium,  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$ , and an electro-conductivity applying agent, in the N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) in which PVDF which is a binder was dissolved, homogeneity was distributed and the slurry was produced. The positive-electrode sheet took after applying the slurry on an aluminum metallic foil with a thickness of 25 micrometers by evaporating NMP. the solid content ratio in a positive electrode -- manganic acid lithium: --  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$ : -- electro-conductivity applying agent :P It was referred to as VDF=72:8:10:10 (% of the weight). At this time, it is a= 10.

[0101] On the other hand, a negative-electrode sheet is carbon :P It mixes and NMP was distributed so that it might become the ratio of VDF=90:10 (% of the weight), and it applied on copper foil with a thickness of 20 micrometers, and produced.

[0102] The electrode sheet of the positive electrode produced as mentioned above and a negative electrode was wound up through the polyethylene porosity film separator with a thickness of 25 micrometers, and it considered as the cylinder cell.

[0103] The electrolytic solution made  $\text{LiPF}_6$  of 1M the supporting electrolyte, and the solvent was used as the mixed solvent (50:50 (volume %)) of propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC).

[0104]  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$  is not included in coincidence in a positive electrode for a comparison, but it is a manganic acid lithium:electro-conductivity applying agent about a solid content ratio :P The 18650 cylinder cel was similarly made as an experiment except having been referred to as  $\text{VDF}=80:10:10$  (% of the weight).

[0105] The charge-and-discharge cycle trial in 55 degrees C was performed using these cylinder cels. In charge, it went by 500mA to 4.2V, and discharge went by 1000mA to 3.0V. The cycle property comparison of the discharge capacity in 55 degrees C of a cylinder cel is shown about the case (example of a comparison) where it does not contain when  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$  is included in drawing 3 (example). Even if the direction of the cylinder cel by the example of this invention repeats a charge-and-discharge cycle, it turns out that there is little capacity degradation.

[0106] Furthermore, the impedance of each cylinder cel was measured for the charge-and-discharge cycle trial in 55 degrees C by the alternating current impedance method after 100 cycle \*\*\*\*\* using the cylinder cel by the above-mentioned example and the example of a comparison. The comparison is shown in drawing 4 . It turns out that the example by this invention of direct-current equivalent resistance and interfacial resistance is also smaller.

[0107] The 18650 cylinder cel was made as an experiment using the manganic acid lithium compounded like the example 1 of an evaluation trial as a [example 9 of evaluation trial] lithium manganese multiple oxide, using  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$  of specific-surface-area of  $1.7\text{m}^2/\text{g}$  as lithium nickel complex oxide.

[0108] The manufacture approach of a 18650 cylinder cel was performed like the example 8 of an evaluation trial.

[0109] At this example of an evaluation trial, the solid content weight ratio in a positive electrode is a manganic acid lithium: $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$ :electro-conductivity applying agent :P It examined with the value which shows x (% of the weight) when being referred to as  $\text{VDF}=80-x:x:10:10$  in Table 6. In Table 6, a (=  $x.100/80$ , above-mentioned a and homonymy) was also written together.

[0110] Thus, the capacity retention test in 55 degrees C was performed using the produced cylinder cel.

[0111] After carrying out constant-current charge of the charge to 4.2V by 500mA, it performed constant-potential charge by 4.2V for 2 hours. Then, the discharge capacity the case where it is made to discharge without placing neglect time amount in a room temperature, and at the time of making it discharge, after leaving it for 28 days in a room temperature was measured. Volumetry set cut-off potential to 3.0V by 500mA under the room temperature environment.

[0112] The rate to the capacity (it is written as 0W capacity) at the time of making it discharge without the preservation capacity after the neglect during 28 days of the cylinder cel made as an experiment to Table 6 (for it to be written as 4W capacity) and the neglect period of the preservation capacity is shown. When it adds to the case (in the case of  $x=0$ ) where  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.2\text{O}_2$  is not added, after neglect has the high shelf life of capacity for 28 days. Moreover, the capacity of a cylinder cel also increased by the lithium-nickel-complex-oxide mixing effectiveness of high capacity.

[0113]

[Table 6]

x	a	4W 容量 (mAh)	4W 容量/0W 容量 (%)
0	0	1 2 0 5	8 3
4	5	1 3 9 3	9 3
8	1 0	1 4 5 2	9 4
1 2	1 5	1 5 1 1	9 4
1 6	2 0	1 5 5 4	9 5
2 0	2 5	1 5 9 8	9 5
2 4	3 0	1 6 4 2	9 5
2 8	3 5	1 6 8 6	9 5
3 2	4 0	1 7 4 8	9 6
3 5	4 3. 8	1 7 7 4	9 5
3 7	4 6. 3	1 8 1 8	9 5
4 4	5 5	1 8 6 2	9 6
4 8	6 0	1 9 0 6	9 5
5 2	6 5	1 9 4 9	9 5
5 6	7 0	1 9 9 3	9 5

[0114] The safety test was performed using the cylinder cel produced in the example 9 of the [example 10 of evaluation trial] evaluation trial. The result is shown in Table 7. when a manganic acid lithium is used as main positive active material, since safety is high as compared with Co system, it is about the difference in safety on severer conditions in the case -- for the \*\*\*\*\* reason, round bar collapse and a pegging test were adopted as a safety evaluation item.

[0115] In the round bar collapse trial, the cell was crushed to 1/2 using the round bar. Moreover, by warning a cell, a pegging test is a trial which makes internal short-circuit cause compulsorily, and the 4mm nail was used for it. All were performed according to UL-1642 for details.

[0116] In the round bar collapse trial, few [ x ] steams [ 40 or more ] were seen, and it was igniting 52 or more. On the other hand, in the pegging test, when x exceeded 36, emitting smoke was seen, and it was igniting 48 or more. Safety reservation becomes difficult, so that the rate of lithium nickel complex oxide increases. Therefore, x is set to 36 or less and a<=45 from a viewpoint of safety.

[0117]

[Table 7]

x	a	丸棒圧壊試験	釘差し試験
0	0	発煙・発火なし	発煙・発火なし
4	5	発煙・発火なし	発煙・発火なし
8	1 0	発煙・発火なし	発煙・発火なし
1 2	1 5	発煙・発火なし	発煙・発火なし
1 6	2 0	発煙・発火なし	発煙・発火なし
2 0	2 5	発煙・発火なし	発煙・発火なし
2 4	3 0	発煙・発火なし	発煙・発火なし
2 8	3 5	発煙・発火なし	発煙・発火なし
3 2	4 0	発煙・発火なし	発煙・発火なし
3 5	4 3. 8	発煙・発火なし	僅かな蒸気
3 7	4 6. 3	僅かな蒸気	発煙
4 4	5 5	僅かな蒸気～発煙	発煙
4 8	6 0	発煙	発火
5 2	6 5	発火	発火
5 6	7 0	発火	発火

[0118] If the result of the above example of an evaluation trial is summarized, as for the lithium nickel complex oxide to mix,  $0.3 \leq X \leq 3.0$  (m<sup>2</sup>/g) is most suitable for specific surface area X from a viewpoint of the viewpoint of Mn elution and the spreading nature of a slurry, and printing nature.



[0119] Moreover, as for the lithium nickel complex oxide to mix, it is most suitable from the viewpoint of the viewpoint of Mn elution and the spreading nature of a slurry, and printing nature that D50 particle size is 3 micrometers or more 40 micrometers or less.

[0120] Moreover, when it is made into [LiMn multiple oxide]:[LiNi multiple oxide] = (100-a):a, as for the ratio of a lithium manganese multiple oxide and lithium nickel complex oxide,  $3 < a \leq 45$  is more desirable than the viewpoint of Mn elution, and the viewpoint of safety.

[0121]

[Effect of the Invention] Since Li concentration change in Mn elution from the lithium manganese multiple oxide which is the active material used for nonaqueous electrolyte 2 cell, and the electrolytic solution is controlled according to this invention, nonaqueous electrolyte 2 cell by which the charge-and-discharge cycle, especially the hot charge-and-discharge life have been improved greatly can be offered. Moreover, as for nonaqueous electrolyte 2 cell of this invention, the capacity preservation property is also improved. Furthermore, according to this invention, nonaqueous electrolyte 2 cell excellent also in safety can be offered.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the result of having changed the mixed ratio of lithium nickel complex oxide, and specific surface area, and having measured Mn concentration in the electrolytic solution at the time of making it immersed for 20 days to the 80-degree C electrolytic solution.

[Drawing 2] It is the graph which shows the result of having changed and measured Mn concentration in the electrolytic solution at the time of making it immersed for 20 days, the mixed ratio of lithium nickel complex oxide, and D50 to the 80-degree C electrolytic solution.

[Drawing 3] It is drawing showing the cycle property of the discharge capacity in 55 degrees C of this invention and the conventional cylinder cel.

[Drawing 4] It is drawing showing the impedance of this invention and the conventional cylinder cel.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3024636号  
(P3024636)

(45) 発行日 平成12年 3 月21日 (2000. 3. 21)

(24) 登録日 平成12年 1 月21日 (2000. 1. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
4/02		4/02 C
10/40		10/40 A

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平10-241918	(73) 特許権者	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
(22) 出願日	平成10年 8 月27日 (1998. 8. 27)	(72) 発明者	沼田 達治 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
(65) 公開番号	特開2000-77071 (P2000-77071A)	(72) 発明者	神部 千夏 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
(43) 公開日	平成12年 3 月14日 (2000. 3. 14)	(72) 発明者	小林 明 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
審査請求日	平成10年 8 月27日 (1998. 8. 27)	(74) 代理人	100070219 弁理士 若林 忠 (外 4 名)
		審査官	植前 充司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極電極に、

(A) リチウム・マンガン複合酸化物と、

(B1) 比表面積  $X$  が  $0.3 \leq X$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) であつて、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、および  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$  であり、 $\text{M}$  は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、および  $\text{Sr}$  からなる群より選ばれる 1 種類以上の金属元素を表す。) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 前記リチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積  $X$  が、さらに  $X \leq 3.0$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 正極電極に、

2

(A) リチウム・マンガン複合酸化物と、

(B2)  $D_{50}$  粒径が  $40 \mu\text{m}$  以下かつ  $3 \mu\text{m}$  以上であつて、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、および  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$  であり、 $\text{M}$  は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、および  $\text{Sr}$  からなる群より選ばれる 1 種類以上の金属元素を表す。但し、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物を除く。) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 4】 前記リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との重量比率を  $[\text{LiMn 複合酸化物}] : [\text{LiNi 複合酸化物}] = (100 - a) : a$  で表したとき、 $3 \leq a \leq 45$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解液二次

電池。

【請求項5】 前記リチウム・マンガン複合酸化物は、スピネル構造のマンガン酸リチウムである請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 電解液中の支持塩が、 $\text{LiPF}_6$ または $\text{LiBF}_4$ である請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関する。更に詳細にはリチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池に関わり、高容量でかつ充放電特性、特に高温におけるサイクル寿命および容量保存特性・自己放電性を改善した非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】マンガン酸リチウムはリチウムイオン二次電池用の正極材料の一つとして非常に期待を集めている材料である。この材料系は1950年代には既に磁気的な挙動の研究対象として報告(Journal of American Chemical Society Vol. 78, pp3255-3260)されていたものであるが、1983年にMaterial Research Bulletin Vol. 18, pp461-472においてM. M. Thackerayらが電気化学的にLiイオンを出し入れ可能なことを報告して以来、リチウム二次電池の正極材料としての検討がなされてきた(例えば、Journal of Electrochemical Society Vol. 136, No. 11, pp3169-3174あるいはJournal of Electrochemical Society Vol. 138, No. 10, pp2859-2864)。

【0003】このマンガン酸リチウムは化学式 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるスピネル構造をとり、 $\lambda\text{-MnO}_2$ との組成間で4V級の正極材料として機能する。スピネル構造のマンガン酸リチウムは $\text{LiCoO}_2$ 等が有するような層状構造とは異なる3次元のホスト構造を持つため、理論容量のほとんどが使用可能であり、サイクル特性に優れることが期待される。

【0004】ところが、実際にはマンガン酸リチウムを正極に用いたリチウム二次電池は、充放電を繰り返すことによって徐々に容量が低下していく容量劣化が避けられず、その実用化には大きな問題が残されていた。

【0005】そこでマンガン酸リチウムを正極に用いた有機電解液二次電池のサイクル特性を向上させるべく種々の方法が検討されている。例えば、合成時の反応性を改善することによる特性改善(特開平3-67464号公報、特開平3-119656号公報、特開平3-127453号公報、特開平7-245106号公報、特開平7-73883号公報等に開示)、粒径を制御するこ

とによる特性改善(特開平4-198028号公報、特開平5-28307号公報、特開平6-295724号公報、特開平7-97216号公報等に開示)、不純物を除去することによる特性改善(特開平5-21063号公報等に開示)などが挙げられるが、いずれも満足のいくサイクル特性の向上は達成されていない。

【0006】以上とは別に特開平2-270268号公報では、Liの組成比を化学量論比に対し十分過剰にすることによってサイクル特性の向上を目指した試みもなされている。同様の過剰Li組成複合酸化物の合成については、特開平4-123769号公報、特開平4-147573号公報、特開平5-205744号公報、特開平7-282798号公報等にも開示されている。この手法によるサイクル特性の向上は実験的にも明らかに確認できる。

【0007】また、Li過剰組成と類似の効果をねらったものとして、Mnスピネル材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と、この材料よりもLiリッチなLi-Mn複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 等を混合させて正極活物質として用いる技術も、特開平6-338320号公報、特開平7-262984号公報等に開示されている。ところがLiを過剰に添加したり、または別のLiリッチな化合物と混合させたりすると、サイクル特性が向上する一方で充放電容量値・充放電エネルギー値の減少するため、高エネルギー密度と長サイクル寿命を両立させることができない問題があった。これに対し、特開平6-275276号公報では、高エネルギー密度、ハイレートな充放電特性(充放電の際の電流が容量に対して大きいこと)の向上、反応の完全性を狙い、比表面積を大きくする試みがなされているが、逆に高サイクル寿命の達成は困難である。

【0008】一方、Li-Mn-Oの三成分の化合物に別の元素を添加することによって特性向上を図る検討も行われてきた。例えば、Co、Ni、Fe、CrあるいはAl等の添加・ドーピングである(特開平4-141954号公報、特開平4-160758号公報、特開平4-169076号公報、特開平4-237970号公報、特開平4-282560号公報、特開平4-289662号公報、特開平5-28991号公報、特開平7-14572号公報等に開示)。これらの金属元素添加は充放電容量の低減を伴い、トータルの性能として満足するためには更に工夫が必要である。

【0009】他元素添加の検討の中で、ホウ素添加は充放電容量の減少をほとんど伴わずに、他の特性、例えばサイクル特性、自己放電特性の改善が期待されている。例えば特開平2-253560号公報、特開平3-297058号公報、特開平9-115515号公報でその旨が開示されている。いずれも二酸化マンガンまたはリチウム・マンガン複合酸化物をホウ素化合物(例えばホウ酸)と固相混合またはホウ素化合物の水溶液に浸漬

し、加熱処理をすることによりリチウム・マンガン・ホウ素の複合酸化物を合成している。これらのホウ素化合物とマンガン酸化物との複合体粒子粉末は表面活性が低減しているため電解液との反応が抑制され容量の保存特性が改善されることが期待された。

【0010】しかしながら、単にホウ素添加ということだけでは、粒成長やタップ密度の低減等が生じ、電池としての高容量化には直結しなかった。また、合成条件によってはカーボン負極との組み合わせ時の実効的な電位範囲における容量低下が見られたり、電解液との反応抑制が不十分なことがあり、保存特性の改善に必ずしも効果があつたわけではなかった。

【0011】上記のようにマンガン酸リチウムのサイクル特性改善には種々のアプローチが試みられてきたが、現在、主流となっているC<sub>60</sub>系に匹敵するサイクル特性、特に高温使用環境下では劣化機構が促進されるため、高温使用でのサイクル特性の実現にはさらなる工夫が求められている。とりわけノートパソコンや電気自動車等、今後の応用分野の広がりを考えると、高温でのサイクル特性確保は重要性を増していると言える。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】以上述べてきたようにマンガン酸リチウム $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は現在主流の正極活物質 $\text{LiCoO}_2$ の代替材料として大きな期待を集める複合酸化物であるものの、従来の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた電池は(1)高エネルギー密度(高充放電容量)の実現と高サイクル寿命の両立が困難であること、(2)自己放電による保存容量の減少の2点で問題があつた。

【0013】この原因としては、電池製造の技術的な問題ならびに電解液との相性等も指摘されているが、正極材料自体や正極材料起因の影響によるものに注目すると以下のようなことが考えられる。

【0014】まず高エネルギー密度が実現できない原因としては、反応の不均一、相の分離、LiとMnの組成比の過剰な不均衡、不純物の影響、タップ密度の不足等が挙げられる。

【0015】反応の不均一ならびに相の分離は合成プロセスに依存するが、乾式混合後に焼成するプロセスの場合は、主に混合の均一性、出発原料の粒径と焼成温度によって決定される。すなわち、固相表面で反応が進行するため、Li源とMn源の混合が不十分であつたり、粒径が粗すぎたり、焼成温度が高すぎたりすると、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ のような相が生成され、電池電圧の低下、エネルギー密度の低下を引き起こす。

【0016】充放電サイクルに伴う容量劣化の原因はLiの出入りに伴う電荷補償としてMnイオンの平均価数が3価と4価の間で変化し、そのためJahn-Teller歪みが結晶中に生じてしまうこと、およびマンガ

ン酸リチウムからのMnの溶出ないしはMn溶出が起因するインピーダンス上昇にある。すなわち充放電サイクルを繰り返すことにより充放電容量が低下する容量劣化の原因としては、不純物の影響、マンガン酸リチウムからのMnの溶出および溶出したMnの負極活物質上あるいはセパレータ上への析出、活物質粒子の遊離による不活性化、さらには含有水分により生成した酸の影響、マンガン酸リチウムからの酸素放出による電解液の劣化等が考えられる。

【0017】単一スピネル相が形成されているとした場合、Mnの溶出はスピネル構造中の3価のMnが4価のMnと2価のMnに一部不均化することにより電解液中にMnが溶解しやすい形になってしまうこと、Liイオンの相対的な不足から溶出してしまうことなどが考えられ、充放電の繰り返しにより不可逆な容量分の発生や結晶中の原子配列の乱れが促進されるとともに、溶出したMnイオンが負極あるいはセパレータ上に析出して、Liイオンの移動を妨げると思われる。またマンガン酸リチウムはLiイオンを出し入れすることにより、立方体対称はJahn-Teller効果により歪み、単位格子長の数%の膨張・収縮を伴う。従ってサイクルを繰り返すことにより、一部電気的なコンタクト不良が生じたり、遊離した粒子が電極活物質として機能しなくなることとも予想される。

【0018】さらにMn溶出に付随してマンガン酸リチウムからの酸素の放出も容易になってくると考えられる。酸素欠陥の多いマンガン酸リチウムはサイクル経過により3.3Vプラトー容量が大きくなり、結果的にサイクル特性も劣化する。また、酸素の放出が多いと電解液の分解に影響を与えると推測され、電解液の劣化によるサイクル劣化も引き起こすと思われる。この問題点の解決のため、これまで、合成方法の改善、他遷移金属元素添加、Li過剰組成等が検討されてきたが、高放電容量の確保と高サイクル寿命の両面を同時に満足させるには至っていない。

【0019】従って、Mn溶出を低減させること、格子の歪みを軽減すること、酸素欠損を少なくすること等が対策として導き出される。

【0020】次に、自己放電による保存容量の減少の原因としては、電池の製造プロセス起因の正負極のアライメント不足、電極金属屑混入等の内部ショート現象を除外すると、保存特性の改善も、電解液に対するマンガン酸リチウムの安定性の向上、すなわちMnの溶出、電解液との反応、酸素の放出等の抑制が効果があると考えられる。

【0021】特に高温環境下における使用ではこれらの劣化はともに促進されることが、用途拡大の大きな障害となっている。しかしながら、起電力の高さ、放電時の電圧平坦性、サイクル特性、エネルギー密度等、現在の高性能二次電池に求められる性能を満足できるポテンシ

ャルを期待できる材料系に限られるため、充放電容量劣化のない、サイクル特性、保存特性の優れた新たなスピネル構造のマンガン酸リチウムが求められている。

【0022】ところで、特開平10-112318号公報には、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムマンガン複合酸化物と $\text{LiNiO}_2$ 等のリチウムニッケル複合酸化物との混合酸化物を用いることが記載されている。この公報によれば、初回充放電における不可逆容量が補填され、大きな充放電容量が得られるとされている。また、特開平7-235291号公報にも、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムマンガン複合酸化物に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{NiO}_2$ を混合して用いることが記載されている。

【0023】しかしながら、本発明者の検討によれば、正極活物質に単にリチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物との混合酸化物を用いただけでは、充放電特性、特に高温におけるサイクル寿命および容量保存特性・自己放電性については、必ずしも満足すべき結果が得られなかった。

【0024】そこで本発明は、以上の問題点を鑑みてなされたものであり、電池特性、特に充放電サイクル特性、保存特性、さらには安全性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、混合するリチウムニッケル複合酸化物の表面積、または粒径が、充放電特性、特に高温におけるサイクル寿命および容量保存特性・自己放電性の改善に関して極めて大きな影響があることを見出し、本発明に至った。

【0026】即ち、本発明は、正極電極に、(A)リチウム・マンガン複合酸化物と、(B1)比表面積 $X$ が $0.3 \leq X (\text{m}^2/\text{g})$ であって、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_4$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、および $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ であり、 $M$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、および $\text{Sr}$ からなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種からなるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池に関する。

【0027】また本発明は、正極電極に、(A)リチウム・マンガン複合酸化物と、(B2) $D_{4h}$ 粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下であって、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_4$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、および $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ であり、 $M$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、および $\text{Sr}$ からなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。但し、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物を除く。)からなる群より選ばれる少なくとも1種からなるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池に

関する。

【0028】本発明では、前記リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との重量比率を $[\text{LiMn複合酸化物}] : [\text{LiNi複合酸化物}] = (100-a) : a$ で表したとき、 $3 \leq a \leq 45$ であることが特に好ましい。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明者の検討によれば、正極活物質であるリチウム・マンガン複合酸化物に、(B1)比表面積 $X$ が $0.3 \leq X (\text{m}^2/\text{g})$ であるリチウム・ニッケル複合酸化物か、または(B2) $D_{4h}$ 粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下であるリチウム・ニッケル複合酸化物を混合して使用することにより、(1)電解液中に溶出する $\text{Mn}$ イオンが大幅に少なくなり、同時に(2)電解液中に存在する $\text{Li}$ イオンの濃度変化が小さくなり、(3)電解液の劣化、変色が抑えられ、酸の生成も抑制されていることが明らかになった。さらにその際、比表面積または粒径の依存性が大きいことは極めて注目されることである。

【0030】このような結果が得られるメカニズムは、必ずしも明確ではないが、本発明者は、従来の非水電解液二次電池において $\text{Mn}$ イオンの溶出が大きい理由として、電解液中に混入した水分と支持塩の反応により水素イオン( $\text{H}^+$ )が生成し、これがリチウム・マンガン複合酸化物と反応して、 $\text{Mn}$ 溶出が起こると推定した。支持塩として、特に $\text{LiPF}_6$ または $\text{LiBF}_4$ の場合に酸を生成しやすく $\text{Mn}$ 溶出が大きい。これに対して本発明では、正極中に含まれる上記の所定の比表面積か $D_{4h}$ 粒径のリチウム・ニッケル複合酸化物が水素イオンを捕捉するものと考えられる。このときの反応としては、例えば水素イオンを取り込んで代わりに $\text{Li}$ イオンを放出する機構が推定される。また、リチウム・ニッケル複合酸化物が、リチウム・マンガン複合酸化物と電解液と水の三者間の反応に対する、何らかの触媒毒的な働きをしている可能性もある。

【0031】いずれにしても、正極中にリチウム・マンガン複合酸化物と共に、特定のリチウム・ニッケル複合酸化物を混在させることにより、電解液中の酸の生成が抑制され、マンガン酸リチウム等のリチウム・マンガン複合酸化物から電解液中に溶出する $\text{Mn}$ が低減し、また同時にマンガン酸リチウム等のリチウム・マンガン複合酸化物からの酸素の脱離も同様に減少させることができる。従って、リチウム・マンガン複合酸化物自身の構造劣化が抑えられるとともに電解液の分解や $\text{Li}$ 濃度変化が抑制されるため、電池インピーダンスの増加を防止することができる。このため、サイクル特性、容量保存特性ともに向上させることができる。本発明は、特に $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ のような酸を生成しやすい支持塩を用いたときでも、サイクル特性、容量保存特性ともに優れている。

【0032】さらに、リチウム・ニッケル複合酸化物として、リチウム・マンガン複合酸化物よりも充放電容量が大きな材料系を用いた場合には、副次的な効果として同時に高容量化も図ることができる。

【0033】さらに本発明では、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との混合比率を、 $[\text{LiMn複合酸化物}] : [\text{LiNi複合酸化物}] = 100 - a : a$ で表したときに、 $3 \leq a$ となるようにすることにより、さらにリチウム・マンガン複合酸化物から電解液中に溶出するMnを低減することができるので、サイクル特性および容量保存特性を向上させることができる。また、一般にリチウム・ニッケル複合酸化物は、リチウム・マンガン複合酸化物に比べて安全性に劣ることが知られているが、 $a \leq 45$ となるようにすることにより本来リチウム・マンガン複合酸化物が有している極めて高い安全性の非水電解液二次電池を得ることができる。

【0034】本発明に用いられるリチウム・マンガン複合酸化物はリチウム、マンガンおよび酸素からなる酸化物であり、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のスピネル構造のマンガン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 、および $\text{LiMnO}_2$ 等を挙げることができる。この中でも、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のスピネル構造のマンガン酸リチウムが好ましく、スピネル構造をとる限り $[\text{Li}] / [\text{Mn}]$ 比が0.5からずれていてもよく、 $[\text{Li}] / [\text{Mn}]$ 比としては、0.5～0.65、好ましくは0.51～0.6、最も好ましくは0.53～0.58である。

【0035】また、同様に、マンガン酸リチウムがスピネル構造をとる限り $[\text{Li} + \text{Mn}] / [\text{O}]$ 比は、0.75からずれていてもよい。

【0036】また、リチウム・マンガン複合酸化物の粒径は、正極を作製するのに適したスラリーは作製の容易さ、電池反応の均一性を考慮すると、重量平均粒径で、通常5～30 $\mu\text{m}$ である。

【0037】このようなリチウム・マンガン複合酸化物は、次のようにして製造することができる。

【0038】マンガン(Mn)原料およびリチウム(Li)原料として、まずLi原料としては、例えば炭酸リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物を用いることができ、Mn原料として例えば電解二酸化マンガ(EMD)、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、化学二酸化マンガ(CMD)等の種々のMn酸化物、炭酸マンガや硫酸マンガ等のマンガ塩などのマンガ化合物を用いることができる。しかし、LiとMnの組成比の確保の容易さ、かさ密度の違いによる単位体積あたりのエネルギー密度、目的粒径確保の容易さ、工業的に大量合成する際のプロセス・取り扱いの簡便さ、有害物質の発生の有無、コスト等を考慮すると電解二酸化マンガと炭酸リチウムの組み合わせが好ましい。

【0039】出発原料を混合する前段階として、リチウム原料およびマンガ原料を必要に応じて粉碎し、適当な粒径にそろえることが好ましい。Mn原料の粒径は、通常3～70 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5～30 $\mu\text{m}$ である。また、Li源の粒径は、通常10 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは3 $\mu\text{m}$ 以下である。

【0040】リチウム・マンガン複合酸化物の生成反応は、固相表面で反応が進行するため、Li源とMn源の混合が不十分であったり、粒径が粗すぎたりすると、所望の組成および構造のリチウム・マンガン複合酸化物が得られない場合がある。例えば、スピネル構造のマンガ酸リチウムを製造する際に、Li源とMn源の混合が不十分であったり、粒径が粗すぎたりすると、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$ のような相が生成することがあり、スピネル構造のマンガ酸リチウムより、電池電圧の低下したり、エネルギー密度が低下したりすることがある。従って所望の組成および構造のリチウム・マンガン複合酸化物を得るためには、反応の均一性を高めるためにリチウム原料およびマンガ原料の接触面積を増大させるために、上記のような粒径を用いることが好ましい。そこで粒径制御や、混合粉の造粒を行っても良い。また、原料の粒径の制御を行うと、目的粒径のリチウム・マンガン複合酸化物を容易に得ることができる。

【0041】次に、それぞれの原料をLi/Mnのモル比が目的とするリチウム・マンガン複合酸化物の組成比に合うようにとり、十分に混合し、酸素雰囲気中で焼成する。酸素は純酸素を用いても良く、また窒素、アルゴン等の不活性ガスとの混合ガスであっても良い。このときの酸素分圧は、50～760torr程度である。

【0042】焼成温度は、通常400～1000℃であるが、所望の相が得られるように適宜選択する。例えば、スピネル構造のマンガ酸リチウムを製造するのに、焼成温度が高すぎると、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ や $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 等の目的としない相が生成混入し、電池電圧およびエネルギー密度が十分でない場合があり、また、焼成温度が低すぎると酸素が相対的に過剰になったり、粉体密度が小さい場合があり、やはり高容量の実現には好ましくない場合もある。従ってスピネル構造のマンガ酸リチウムを製造するには、焼成温度として好ましくは600～900℃、最も好ましくは700～850℃である。

【0043】焼成時間は、適宜調整することができるが、通常6～100時間、好ましくは12～48時間である。冷却速度は、適宜調整できるが、最終焼成処理の際は急冷しない方が好ましく、例えば100℃/h以下程度の冷却速度とすることが好ましい。

【0044】このようにして得られたリチウム・マンガン複合酸化物の粉体を、必要に応じてさらに分級し、粒径をそろえて、次に説明するリチウム・ニッケル複合酸化物と混合して正極活物質として用いる。

11

【0045】次に、本発明に用いられるリチウム・ニッケル複合酸化物について説明する。リチウム・ニッケル複合酸化物は、リチウム、ニッケルおよび酸素からなる酸化物であり、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、およびこれらの酸化物に安定化や高容量化、安全性向上のために一部他元素をドーブしたもの等を挙げることができる。一部他元素をドーブしたものとしては、例えば $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ $0 < x \leq 0.5$ である。）で表され、Mはドーブ金属元素であって、Co、Mn、Al、Fe、Cu、およびSrからなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。Mは2種類以上のドーブ金属元素であってもよく、ドーブ金属元素の組成比の和がxになればよい。

【0046】この中でも、 $\text{LiNiO}_2$ および $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ （この場合、xは通常0.1～0.4である。）が好ましい。

【0047】尚本発明では、上記リチウム・ニッケル複合酸化物のLi/Ni比（ $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の場合はLi/[Ni+M]比）が、表記された量論比から多少ずれていてもよく、本発明のリチウム・ニッケル複合酸化物はそのような場合をも含むものである。

【0048】本発明では、このようなリチウム・ニッケル複合酸化物として、比表面積Xが0.3以上ものを用いることにより、リチウム・マンガン複合酸化物または電解液の劣化を効果的に防止することが可能になる。また、比表面積は通常5.0以下であり、さらに3.0以下のものを用いると正極電極を製造する際に取り扱い易く容易に電極塗布が行えるスラリーが得られるので好ましい。

【0049】また、本発明では前述のリチウム・ニッケル複合酸化物として、 $D_{50}$ 粒径が40 $\mu\text{m}$ 以下のものを用いてもよく、 $D_{50}$ 粒径を40 $\mu\text{m}$ 以下とすることで、リチウム・マンガン複合酸化物または電解液の劣化を効果的に防止することが可能になる。また、 $D_{50}$ 粒径は通常1 $\mu\text{m}$ 以上であり、特に3 $\mu\text{m}$ 以上のものを用いると正極電極を製造する際に取り扱い易く容易に電極塗布が行えるスラリーが得られるので好ましい。

【0050】尚、ここで比表面積とは、粉体単位重量あたりの表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）を表し、本発明ではガス吸着法によって測定したものである。

【0051】また、 $D_{50}$ 粒径とは、重量積算値50%に対応する粒径を表し、レーザー光散乱式測定法によって測定したものである。

【0052】このようなリチウム・ニッケル複合酸化物は、次のようにして製造することができる。まず、リチウム原料としては、前述と同様に例えば炭酸リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物を用いることができる。また、ニッケル（Ni）原料として水酸化ニッケル、酸化ニッケル、硝酸ニ

12

ッケル等を用いることができる。

【0053】リチウム原料およびニッケル原料とも、必要に応じて粉砕し、適当な粒径にそろえて用いることが好ましい。特に、所定の比表面積、または $D_{50}$ 粒径を得るためには、ニッケル原料の粒径を分級して用いることが好ましい。

【0054】その後、Li/Ni比が目的とするリチウム・ニッケル複合酸化物の組成比に合うようにとり、十分混合した後、リチウム・マンガン複合酸化物の製造と同様にして焼成する。焼成温度は500～900℃程度である。焼成して得られたリチウム・ニッケル複合酸化物を、好ましくはさらに分級することにより所望の比表面積、または $D_{50}$ 粒径のリチウム・ニッケル複合酸化物を得ることができる。

【0055】本発明の非水電解液二次電池に用いられる正極電極は、このようなリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合したものを正極活物質として用いる。

【0056】尚、本発明では正極活物質として、このようなリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との混合物の他に、 $\text{LiCoO}_2$ 等の一般的に正極活物質として知られている化合物を混合して用いてもよい。また、安全性等のために $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等の通常用いられる添加物質をさらに加えても良い。

【0057】正極の製造方法としては、特に制限はないが例えば、例えばリチウム・マンガン複合酸化物の粉体とリチウム・ニッケル複合酸化物の粉体を、例えば導電性付与剤およびバインダーと共に、バインダーを溶解しうる適当な分散媒で混合（スラリー法）した上で、アルミ箔等の集電体上に塗布した後、溶剤を乾燥した後、プレス等により圧縮して成膜する。

【0058】尚、導電性付与剤としては特に制限は無く、カーボンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人工黒鉛、炭素繊維等の通常用いられるものを用いることができる。また、バインダーとしても、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の通常用いられるものを用いることができる。

【0059】一方、対する負極活物質としては、リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵・放出しうるグラファイトまたは非晶質炭素等の炭素材料を用いる。

【0060】セパレータは特に限定されないが、織布、硝子繊維、多孔性合成樹脂皮膜等を用いることができる。例えばポリプロピレン、ポリエチレン系の多孔膜が薄膜でかつ大面積化、膜強度や膜抵抗の面で適当である。

【0061】非水電解液の溶媒としては、通常よく用いられるもので良く、例えばカーボネート類、塩素化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類等を用いることができる。好ましくは、高誘電率溶媒としてエチレン



カーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）等から少なくとも1種類、低粘度溶媒としてジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エステル類等から少なくとも1種類選択し、その混合液を用いる。EC+DEC、PC+DMCまたはPC+EMCが好ましい。

【0062】支持塩としては $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等から少なくとも1種類を用いる。本発明では、酸性を生成しやすい支持塩を用いても、電解液中の酸を抑制できるので、特に $\text{LiPF}_6$ または $\text{LiBF}_4$ を用いたときに最も効果を発揮し得るので好ましい。支持塩の濃度は、例えば0.8～1.5Mである。

【0063】電池の構成としては、角形、ペーパー型、積層型、円筒型、コイン型など種々の形状を採用することができる。また、構成部品には集電体、絶縁板等があるが、これらは特に限定されるものではなく、上記の形状に応じて選定すればよい。

【0064】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、比表面積は、Quanta Chrome社製Quanta Sorbを用いて、 $D_{50}$ 粒径は、Micro Trac社製FRAを用いて測定した。

【0065】〔評価試験例1〕マンガン酸リチウムの合成には、出発原料として炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）および電解二酸化マンガン（EMD）を用いた。

【0066】上記の出発原料の混合の前段階として、反応性の向上と目的粒径を有するマンガン酸リチウムを得ることを目的に、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の粉砕およびEMDの分級を行った。マンガン酸リチウムは電池の正極活物質として用いる場合、反応の均一性確保、スラリー作製の容易さ、安全性等の兼ね合いにより、5～30 $\mu\text{m}$ の重量平均粒径が好ましいので、EMDの粒径もマンガン酸リチウムの目的粒径と同じ5～30 $\mu\text{m}$ とした。

【0067】一方、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ は均一反応の確保のためには5 $\mu\text{m}$ 以下の粒径が望ましいので、 $D_{50}$ 粒径が1.4 $\mu\text{m}$ となるように粉砕を行った。

【0068】このように所定の粒径にそろえたEMDおよび $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を、 $[\text{Li}]/[\text{Mn}]=1.05/2$ となるように混合した。

【0069】この混合粉を酸素フローの雰囲気下、800℃で焼成した。次いで、得られたマンガン酸リチウムの粒子中の粒径1 $\mu\text{m}$ 以下の微小粒子を空気分級器により除去した。この時、得られたマンガン酸リチウムの比表面積は約0.9 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0070】また、タップ密度は2.17 $\text{g}/\text{cc}$ 、真密度は4.09 $\text{g}/\text{cc}$ 、 $D_{50}$ 粒径は17.2 $\mu\text{m}$ 、格子定数は8.227Åという粉体特性であった。

(7)

特許3024636

【0071】一方、リチウム・ニッケル複合酸化物として比表面積1.7 $\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{LiNiO}_2$ を用意した。

【0072】上記のように用意したマンガン酸リチウムと $\text{LiNiO}_2$ とを表1に表す割合で混合し、その混合粉5gと $\text{LiPF}_6$ （濃度1M）を含むプロピレンカーボネート（PC）とジメチルカーボネート（DMC）の混合溶媒（50：50（体積%））の電解液10ccを密閉容器に入れた。

【0073】これらの密閉容器を80℃に加熱し、20日間放置した。その後その電解液を抽出し、電解液中のMnイオン濃度をICPにて分析した。その結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

a (LiNiO <sub>2</sub> 混合比)	電解液中の Mn 濃度
0%	2320ppm
2%	1792ppm
3%	773ppm
5%	623ppm
10%	54ppm
15%	7.5ppm
20%	1.9ppm
30%	<0.2ppm
35%	<0.2ppm

【0075】（表1中、aは前記と同義、即ち〔リチウム・マンガン複合酸化物〕：〔リチウム・ニッケル複合酸化物〕を（100-a）：aと表したときのリチウム・ニッケル複合酸化物の重量混合比を表す。）

この結果から、 $\text{LiNiO}_2$ 混合比が高いほど、電解液中に溶出するMnが少なくなる。すなわち、高温環境下で電池を使用しても、正極活物質の安定性が増加することが予想される。特に、 $\text{LiNiO}_2$ が3%未満のものでは、少なくとも添加することによってMnの溶出を抑える効果は見られるものの、満足できる効果を得るためには3%以上入れることが好ましい。さらに好ましくは、10%以上である。

【0076】〔評価試験例2〕評価試験例1で用意した密閉容器を同様に80℃に加熱し、20日間放置した。その後その電解液を抽出し、電解液中のLiイオン濃度を原子吸光にて分析した。その結果を表2に示す。

【0077】

【表2】

a (LiNiO <sub>2</sub> 混合比)	電解液中の Li 濃度
0%	5577ppm
2%	5617ppm
3%	6323ppm
5%	6364ppm
10%	6402ppm
15%	6418ppm
30%	6420ppm
35%	6422ppm

（表中、aは表1と同義である。）

【0078】 $\text{LiPF}_6$  (濃度1M)を含むプロピレンカーボネート(PC)とジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(50:50(体積%))の電解液中の $\text{Li}$ 濃度は約6400ppmであることを踏まえると、 $\text{LiNiO}_2$ 混合比が3%以上で、電解液中の $\text{Li}$ 濃度減少を抑制できていると言える。リチウム・ニッケル複合酸化物を混合しない場合の $\text{Mn}$ 濃度の1/3以下を目安とすると、電解液中の $\text{Li}$ 濃度減少抑制の観点から、 $a$ は3以上が好ましいことがわかる。

【0079】[評価試験例3]リチウム・マンガン複合酸化物として評価試験例1と同様に合成したマンガン酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積として $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $2.36\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.50\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.71\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.49\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.30\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.25\text{ m}^2/\text{g}$ の7種類の $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を用意した。

【0080】次に、マンガン酸リチウムと種々の比表面積の $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ とを所定の重量混合比( $a=0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 35$ )で混合し、評価試験例1と同様にその混合粉5gと $\text{LiPF}_6$  (濃度1M)を含むプロピレンカーボネート(PC)とジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(50:50(体積%))の電解液10ccを密閉容器に入れた。

【0081】これらの密閉容器を80℃に加熱し、20日間放置した。その後その電解液を抽出し、電解液中の $\text{Mn}$ イオン濃度をICPにて分析した。その結果を図1に示す。比表面積が大きいほど、 $\text{Mn}$ 溶出を抑制する効果が高いことが分かる。

【0082】評価試験例3の結果より、リチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のものでは $\text{Mn}$ 溶出抑制の効果が小さく、 $a>45$ でなければリチウム・ニッケル複合酸化物を混合しない場合の $\text{Mn}$ 濃度の1/3以下にならない。よって比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものでなければ効果がみとめられないことがわかる。

【0083】[評価試験例4]リチウム・マンガン複合酸化物として評価試験例1と同様に合成したマンガン酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、 $D_{50}$ が $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $26\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ の6種類の $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  \*40

比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	粘度	スラリー状態	電極塗布状態
4.6	22,000	ゲル化した	不可
3.2	18,000	ゲル化した	不可
3.0	6,000	均一に分散	可
1.50	5,000	均一に分散	可
0.30	4,000	均一に分散	可

【0089】表3より、比表面積が $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合はゲル化起り電極塗布が困難になるので、比表面積は $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましいことがわかる。

\*粉末を用意した。

【0084】次に、マンガン酸リチウムと種々の比表面積の $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ とを所定の重量混合比( $a=0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 35$ )で混合し、評価試験例1と同様にその混合粉5gと $\text{LiPF}_6$  (濃度1M)を含むプロピレンカーボネート(PC)とジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(50:50(体積%))の電解液10ccを密閉容器に入れた。

【0085】これらの密閉容器を80℃に加熱し、20日間放置した。その後その電解液を抽出し、電解液中の $\text{Mn}$ イオン濃度をICPにて分析した。その結果を図2に示す。粒径が小さいほど、 $\text{Mn}$ 溶出を抑制する効果が高いことが分かる。また、 $D_{50}$ 粒径 $40\mu\text{m}$ より大きいリチウムニッケル複合酸化物の混合比 $a$ は $a>45$ にしても $\text{Mn}$ 溶出量はリチウム・ニッケル複合酸化物を混合しない場合の $\text{Mn}$ 濃度の1/3以下にならない。よって $D_{50}$ 粒径が $40\mu\text{m}$ 以下のものでなければその効果が認められない。

【0086】[評価試験例5]リチウム・マンガン複合酸化物として評価試験例1と同様に合成したマンガン酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積として $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $3.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.50\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.30\text{ m}^2/\text{g}$ の5種類の $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を用意した。

マンガン酸リチウム、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 及び導電性付与剤としてカーボンブラックを乾式混合し、バインダーであるPVDFを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に加え、混練して均一に分散させて電池用スラリーを作成した。このとき、マンガン酸リチウム: $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ :導電性付与剤:PVD

F.:NMP=30:10:5:5:50(重量%)の混合比( $a=25$ )であった。

【0087】ブルックフィールド粘度計にて測定を行った後、そのスラリーを厚さ $25\mu\text{m}$ のアルミ金属箔上に均一に塗布を行った後NMPを蒸発させることで正極シートとした。表3に、比表面積とスラリー及び塗布の状態を示す。

【0088】

【表3】

【0090】[評価試験例6]評価試験例において、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、 $D_{50}$ が $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $26\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を用意した以外は評価試験例

5と同様にして正極シートとした。表4に、 $D_{50}$ 粒径とスラリー及び塗布の状態を示す。

\*【0091】  
\*【表4】

$D_{50}(\mu m)$	粘度	スラリー状態	電極塗布状態
2	22,000	ゲル化した	不可
3	8,000	均一に分散	可
15	6,000	均一に分散	可
26	5,000	均一に分散	可
40	4,000	均一に分散	可
45	3,800	均一に分散	可

【0092】表4より、 $D_{50}$ 粒径が $3\mu m$ より小さい場合はゲル化起り電極塗布が困難になるので、 $D_{50}$ 粒径としては $3\mu m$ 以上が好ましいことがわかる。

【0093】【評価試験例7】リチウム・マンガン複合酸化物として評価試験例1と同様にして合成したマンガン酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積 $1.7m^2/g$ の $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ を用いて、2320コインセルを作製した。

【0094】即ち、正極はマンガン酸リチウム： $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ：導電性付与剤：PTFE=72：8：10：10（重量%）の混合比（ $a=10$ ）で混練したものを $0.5mm$ の厚さに圧延し、それを $\phi 12mm$ で打ち抜いて作製した。ここで導電性付与剤は、カーボンブラックを用いた。負極は $\phi 14mm$ 、厚さ $1.5mm$ の金属 $Li$ を用い、セパレータは厚さ $25\mu m$ の多孔性PP膜を使用した。電解液は $LiClO_4$ （濃度 $1M$ ）を含むエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネートの混合溶媒（50：50（体積%））とした。

※【0095】同時に比較のために、正極をマンガン酸リチウム：導電性付与剤：PTFE=80：10：10（重量%）とし、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ を含んでいないこと以外は、負極、セパレータ、電解液ともに同様にした2320コインセルを作製した。

【0096】これらのコインセルを用いて充放電サイクル試験を行った。サイクルは充電、放電ともに $0.5mA/cm^2$ の定電流とし、充放電電圧範囲は $3.0\sim 4.5V$  vs  $Li$ で行った。また評価温度は $10^\circ C$ から $60^\circ C$ まで $10^\circ C$ きざみとした。

【0097】 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ を含むもの（実施例）と含まないもの（比較例）のコインセルのサイクル評価温度による#50/#1（1サイクルめの放電容量に対する50サイクルめの放電容量の割合）容量残存率（%）を表5に示す。本発明によるコインセルの方がサイクル温度を上昇させても容量残存率が高い。

【0098】

【表5】

※

サイクル評価温度 (℃)	#50／#1 容量残存率 (%)	
	実施例	比較例
10	94	92
20	93	91
30	92	88
40	91	84
50	89	76
60	89	73

【0099】【評価試験例8】リチウム・マンガン複合酸化物として評価試験例1と同様にして合成したマンガン酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積 $1.7m^2/g$ の $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ を用いて、18650円筒セルを試作した。

【0100】即ち、まずマンガン酸リチウム、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ および導電性付与剤としてカーボンブラックを乾式混合し、バインダーであるPVDFを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に均一に分散させスラリーを作製した。そのスラリーを厚さ $25\mu m$ のアルミ金属箔上に塗布後、NMPを蒸発させることにより正極シートとした。正極中の固形分比率はマン

ガン酸リチウム： $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ：導電性付与剤：PVDF=72：8：10：10（重量%）とした。このとき、 $a=10$ である。

【0101】一方、負極シートはカーボン：PVDF=90：10（重量%）の比率となるように混合しNMPに分散させ、厚さ $20\mu m$ の銅箔上に塗布して作製した。

【0102】以上のように作製した正極および負極の電極シートを厚さ $25\mu m$ のポリエチレン多孔膜セパレータを介し巻き上げて円筒電池とした。

【0103】電解液は $1M$ の $LiPF_6$ を支持塩とし、溶媒はプロピレンカーボネート（PC）とジエチルカー

ボネート（DEC）の混合溶媒（50：50（体積％））とした。

【0104】同時に、比較のために正極中に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を含まず、固形分比率をマンガン酸リチウム：導電性付与剤：PVDF＝80：10：10（重量％）とした以外は同様にして18650円筒セルを試作した。

【0105】これらの円筒セルを用いて、55℃における充放電サイクル試験を行った。充電は500mAで4.2Vまで、放電は1000mAで3.0Vまで行った。図3に、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を含む場合（実施例）および含まない場合（比較例）について円筒セルの55℃における放電容量のサイクル特性比較を示す。本発明の実施例による円筒セルの方が充放電サイクルを繰り返しても容量劣化が少ないことが分かる。

【0106】さらに、上記実施例、比較例による円筒セルを用いて、55℃における充放電サイクル試験を100サイクル行った後、交流インピーダンス法で各々の円筒セルのインピーダンスを測定した。その比較を図4に示す。本発明による実施例の方が、直流等価抵抗も界面抵抗も小さいことが分かる。

【0107】〔評価試験例9〕リチウム・マンガン複合酸化物として評価試験例1と同様にして合成したマンガン酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積 $1.7\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用いて、18650円筒セルを試作した。

\*

\*【0108】18650円筒セルの製作方法は評価試験例8と同様にして行った。

【0109】この評価試験例では、正極中の固形分重量比率は、マンガン酸リチウム： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ：導電性付与剤：PVDF＝80-x：x：10：10としたときのx（重量％）を、表6に示す値で試験を行った。表6には、 $a (=x \cdot 100/80)$ 、前述のaと同義）も併記した。

【0110】このように作製した円筒セルを用いて、55℃における容量保存試験を行った。

【0111】充電は500mAで4.2Vまで定電流充電した後、4.2Vで2時間定電圧充電を行った。その後、室温において放置時間を置かずに放電させた場合と、室温において28日間放置した後放電させた場合の放電容量を測定した。容量測定は室温環境下において500mAでカットオフ電位を3.0Vとした。

【0112】表6に試作した円筒セルの28日間放置後の保存容量（4W容量と表記する）および、その保存容量の放置期間なしで放電させた場合の容量（0W容量と表記する）に対する割合を示す。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を添加しない場合（x＝0の場合）に対して、添加した場合は28日間放置後も容量の保存性が高い。また、高容量のリチウム・ニッケル複合酸化物混合効果で円筒セルの容量も増加した。

【0113】

【表6】

x	a	4W 容量 (mAh)	4W 容量/0W 容量 (%)
0	0	1205	83
4	5	1393	93
8	10	1452	94
12	15	1511	94
16	20	1554	95
20	25	1598	95
24	30	1642	95
28	35	1686	95
32	40	1748	96
35	43.8	1774	95
37	46.3	1818	95
44	55	1862	96
48	60	1906	95
52	65	1949	95
56	70	1993	95

【0114】〔評価試験例10〕評価試験例9で作製した円筒セルを用いて、安全性試験を行った。その結果を表7に示す。マンガン酸リチウムを主な正極活物質として用いた場合、Co系と比較し安全性が高いため、より厳しい条件で安全性の差異を際立たせるため、安全性評価項目として、丸棒圧壊および釘差し試験を採用した。

【0115】丸棒圧壊試験では、丸棒を用いて電池を1/2までつぶした。また釘差し試験は、電池に釘を刺す

ことにより強制的に内部ショートを起こさせる試験であり、4mmの釘を用いた。いずれも詳細はUL-1642に準じて行った。

【0116】丸棒圧壊試験ではxが40以上で僅かな蒸気が見られ、52以上で発火となった。一方、釘差し試験ではxが36を越えると発煙が見られ、48以上で発火となった。リチウム・ニッケル複合酸化物の割合が多くなるほど安全性確保は困難となる。従って、安全性の

観点から、 $x$ は36以下、 $a \leq 45$ となる。

【0117】

\*【表7】

\*

x	a	丸棒圧壊試験	釘差し試験
0	0	発煙・発火なし	発煙・発火なし
4	5	発煙・発火なし	発煙・発火なし
8	10	発煙・発火なし	発煙・発火なし
12	15	発煙・発火なし	発煙・発火なし
16	20	発煙・発火なし	発煙・発火なし
20	25	発煙・発火なし	発煙・発火なし
24	30	発煙・発火なし	発煙・発火なし
28	35	発煙・発火なし	発煙・発火なし
32	40	発煙・発火なし	発煙・発火なし
35	43.8	発煙・発火なし	僅かな蒸気
37	46.3	僅かな蒸気	発煙
44	55	僅かな蒸気～発煙	発煙
48	60	発煙	発火
52	65	発火	発火
56	70	発火	発火

【0118】以上の評価試験例の結果をまとめると、混合するリチウム・ニッケル複合酸化物は、Mn溶出の観点及びスラリーの塗布性、印刷性の観点から比表面積 $X$ が $0.3 \leq X \leq 3.0$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) が最も適している。

【0119】また、混合するリチウム・ニッケル複合酸化物は、Mn溶出の観点及びスラリーの塗布性、印刷性の観点より $D_{50}$ 粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下であることが最も適している。

【0120】また、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との比率は、Mn溶出の観点及び安全性の観点より、【LiMn複合酸化物】：

【LiNi複合酸化物】=  $(100 - a) : a$  としたとき、 $3 \leq a \leq 45$  が好ましい。

【0121】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解液二電池に用いる活物質であるリチウム・マンガン複合酸化物からのMn溶出、電解液中のLi濃度変化が抑制されるため、充放電サイクル、特に高温における充放電寿命が大きく※

※改善された非水電解液二電池を提供することができる。

また本発明の非水電解液二電池は容量保存特性も改善されている。さらに、本発明によれば安全性にも優れた非水電解液二電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

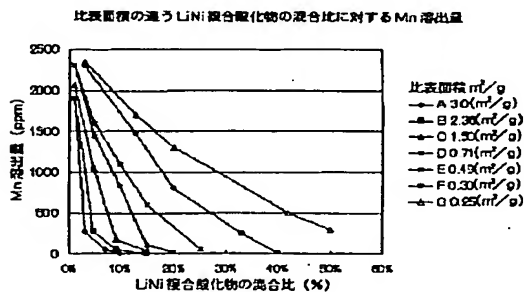
【図1】 $80^\circ\text{C}$ の電解液に20日間浸漬させた場合の電解液中のMn濃度を、リチウム・ニッケル複合酸化物の混合比率、比表面積を変えて測定した結果を示すグラフである。

【図2】 $80^\circ\text{C}$ の電解液に20日間浸漬させた場合の電解液中のMn濃度とリチウム・ニッケル複合酸化物の混合比率、 $D_{50}$ を変えて測定した結果を示すグラフである。

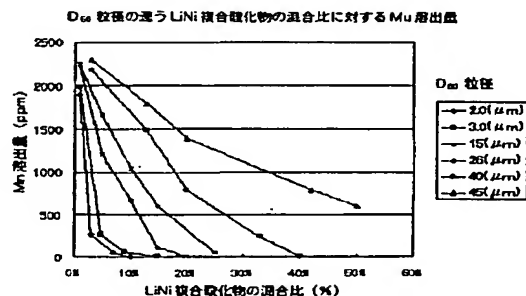
【図3】本発明および従来の円筒セルの $55^\circ\text{C}$ における放電容量のサイクル特性を示す図である。

【図4】本発明および従来の円筒セルのインピーダンスを示す図である。

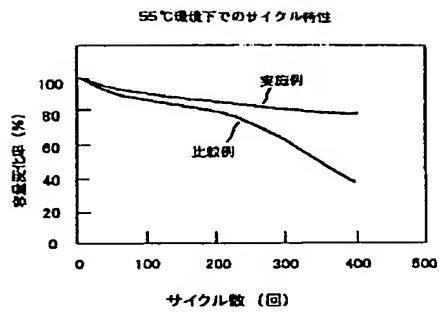
【図1】



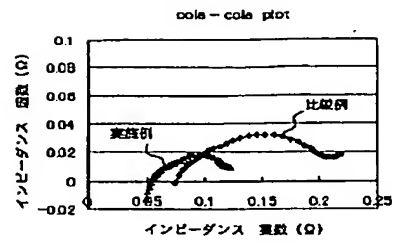
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平10-112318 (J P, A)  
 特開 平9-180718 (J P, A)  
 特開 平10-92430 (J P, A)  
 特開 平6-60887 (J P, A)  
 特開 平8-217452 (J P, A)  
 特開 平8-138670 (J P, A)  
 特開 平11-3698 (J P, A)  
 特開 平11-54120 (J P, A)  
 特開 平10-199508 (J P, A)  
 特開 平5-13107 (J P, A)  
 特開 平8-171935 (J P, A)  
 特開 平8-50895 (J P, A)  
 特開 平6-349493 (J P, A)  
 特開 平9-55211 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 4/58  
 H01M 4/02  
 H01M 10/40